

高気圧パルスグロー放電による ホルムアルデヒド処理の分光計測

恩田 正行、藤沢 啓志^{*}
山田 慎哉、今田 剛
(新潟工科大学)

2013年1月10・11日

高気圧パルスグロー放電による ホルムアルデヒド処理の分光計測

恩田 正行 藤沢 啓志 山田 慎哉
今田 剛 (新潟工科大学)

Spectroscopic Measurement of Discharge Plasma on Treatment of Volatile Organic Compound
by High-Pressure, Pulsed Glow Discharge
Masayuki Onda, Keishi Fujisawa, Shinya Yamada,
Go Imada (Niigata Institute of Technology)

High-pressure, pulsed glow discharge is applied to treatment of volatile organic compound (VOC) in gaseous atmosphere. Formaldehyde is diffused into a treatment chamber filled up with dry air around atmospheric pressure. The peak power of the discharge reaches 171 MW with the pulse duration of 50 ns. The spectrum of light emission from the discharge is measured to estimate the treatment process. The strong lines of N and O are confirmed, while the line of OH radical are weak. It indicates that electron impact with the formaldehyde is considerable path for the VOC treatment.

キーワード：パルスパワー、グロー放電、揮発性有機化合物、分光計測、ガス処理
(Pulsed power, Glow discharge, Volatile organic compound, Spectroscopic measurement, Gas treatment)

1. はじめに

揮発性有機化合物による大気汚染が人の健康へ及ぼす影響が懸念され、早急な対処が必要となっている⁽¹⁾。揮発性有機化合物を吸着剤に吸着させ回収する処理装置がすでに市販されているが、この方法では吸着剤の交換が必要となる。他方、放電を利用した処理では基本的に薬剤等は不要になるため、コストの削減につながる。このような利点から放電による処理が注目され、様々な放電方式での処理が研究されている⁽²⁾⁽⁴⁾。そこで著者らは、高気圧パルスグロー放電を揮発性有機化合物の処理に適用した。高気圧パルスグロー放電は、大体積かつ空間的に均一で、大電力密度(数 MW/cc 以上)の放電である。なお、ns ~ μ s オーダーのパルスであるため、パルスあたりの電力量は数 mWh と小さく、エネルギー効率のよい処理が見込める。

本研究では、建材や防腐液などに使用されシックハウス症候群の原因物質の一つとされるホルムアルデヒドを処理対象とし、高気圧付近の空気中にホルムアルデヒドを漂わせ、高気圧パルスグロー放電による処理を試みた。まず、ホルムアルデヒド処理の放電発光、電圧、電流を観測した。つづいて、ホルムアルデヒド処理時の放電発光のスペクトルを観測し、処理に関与すると思われる物質を特定することにより、処理に係る化学反応を推定した。

2. 実験装置および方法

〈2.1〉放電装置および処理ガスの設定 図1は放電によるガス処理装置の概略図である。本装置はエキシマレーザー装置の放電部を転用している。放電励起回路は紫外線自動予備電離容量移行型で、 $C_1 = 56$ nF、 $C_2 = 32$ nF である。 C_1 の充電電圧は28 kV である。ガスチャンバ(容量 ~ 50 L)内には、かまぼこ型の電極(電極長 690 mm、電極幅 35 mm、電極間隔 20 mm)が平行に設置されており、放電体積は ~ 0.48 L と見積もられる。

図2に放電用ガスおよび揮発性有機化合物の導入システムを示す。チャンバには乾燥空気を20 kPa 充填し、そこにホルムアルデヒド溶液を蒸発させることで、ホルムアルデヒド(濃度は500 ppm)を混入させた。なお、チャンバ内でのホルムアルデヒド濃度を均一にするため、ファンを回しながら放電した。ホルムアルデヒド濃度の測定はガス検知管(ガステック、91M)を使用した。

〈2.2〉放電発光の分光計測 図3は、放電発光の分光計測の配置を示す。レンズで放電からの発光を集光し、分光器(ケイエルブイ社製 SPM-002)に入射する。放電部の中央の光を測定した。暗中にて、分光器の露光時間を3 s に設定し、その間に1回のパルス放電を起こし、波長200 nm ~ 600 nm のスペクトルを計測した。

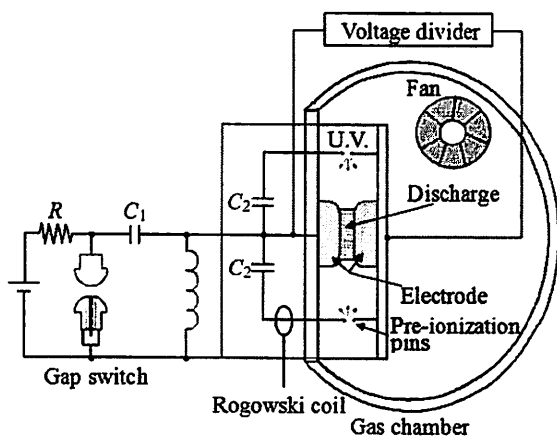


図1 放電によるガス処理装置
Fig. 1. Schematic diagram of gas treatment device by discharge.

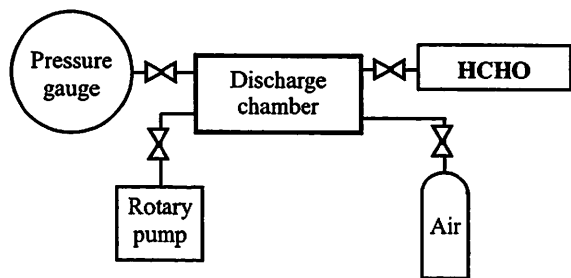


図2 放電用ガスおよび揮発性有機化合物導入システム
Fig. 2. Block diagram of gas and volatile organic compound supply system.

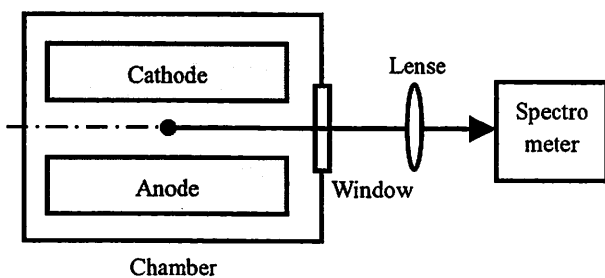


図3 分光計測の配置
Fig. 3. Arrangement of spectroscopic measurement.

3. ホルムアルデヒド処理時の放電特性

図4は空気単体における放電の電圧および電流を示す。時刻 $t \sim 53$ nsでギャップスイッチがオンされ C_1 から C_2 への容量移行が始まり、予備電離放電が起こっている。その後、電極間の電圧が上昇し、 $t \sim 200$ nsで絶縁破壊が起こり、放

電が開始している。絶縁破壊電圧および最大放電電流は、それぞれ、 ~ 17 kV、 ~ 23 kAである。

図5は空気単体における放電電力を示す。電力は電圧と電流の積により求めた。最大放電電力は ~ 189 MW、パルス幅は ~ 38 nsとなっている。

図6はホルムアルデヒド処理時の放電の電圧および電流を示す。ホルムアルデヒド濃度は500 ppmである。電圧および電流の立ち上がりは空気単体の場合と同じタイミングで起きているが、絶縁破壊電圧および最大放電電流は、それぞれ、 ~ 16 kV、 ~ 26 kAと若干、低くなり、放電維持電圧は ~ 5 kVで、空気単体時よりも放電中の電圧が高くなっている。

図7はホルムアルデヒド処理時の放電電力である。最大放電電力は ~ 171 MW、そのパルス幅は ~ 50 nsであり、ピーク電力は高いが、パルスあたりの放電エネルギーはおおよそ ~ 2 mWhと極めて少ないことがわかる。

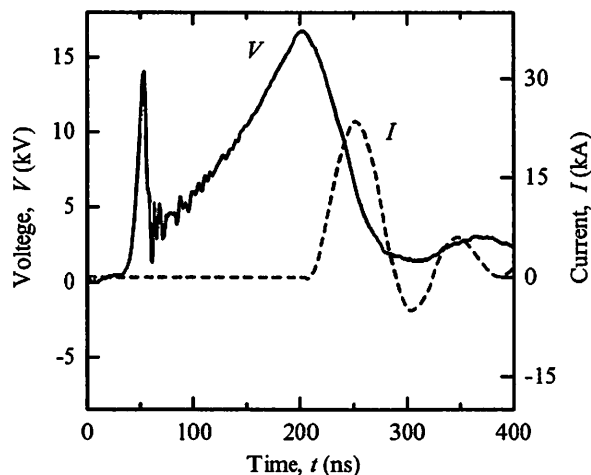


図4 空気のみでの放電の電圧および電流
Fig. 4. Discharge voltage and current in air.

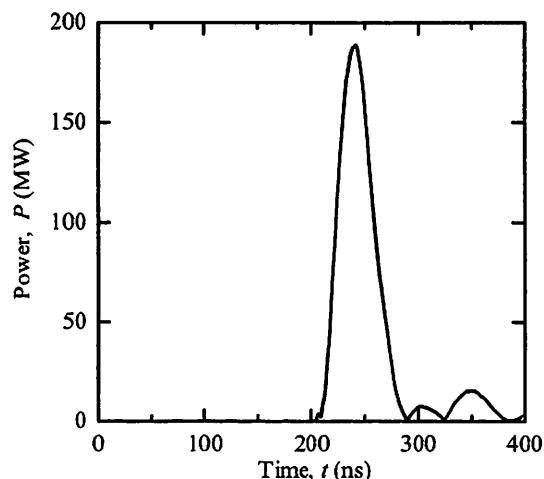


図5 空気のみでの放電の電力
Fig. 5. Discharge power in air.

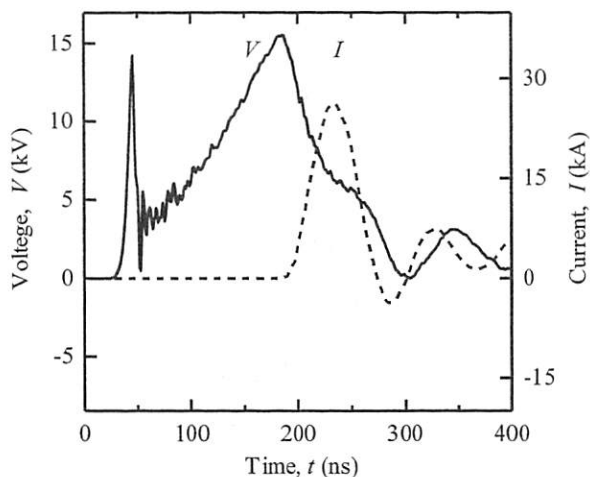


図6 ガス処理時の放電の電圧および電流
Fig. 6. Discharge voltage and current in gas treatment.

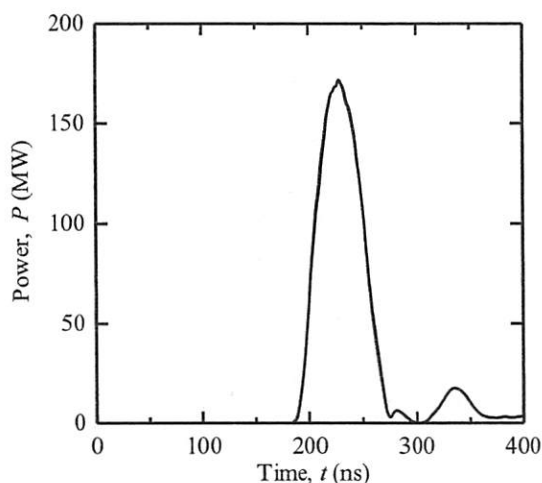


図7 ガス処理時の放電電力
Fig. 7. Discharge power in gas treatment.

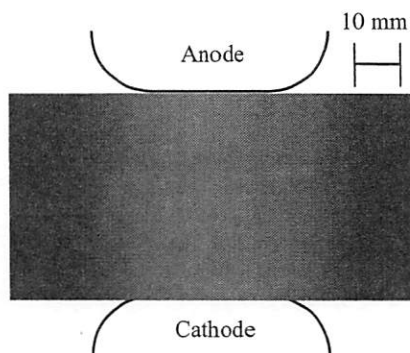


図8 空気のみでの放電発光
Fig. 8. Light emission from discharge in air.

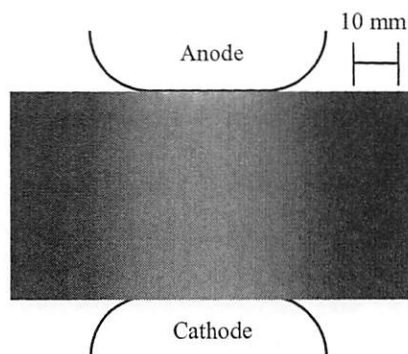


図9 ホルムアルデヒド処理時の放電発光
Fig. 9. Light emission from discharge in formaldehyde treatment.

図8および9は、それぞれ、空気単体の場合およびホルムアルデヒド処理時の放電発光である。空気単体とホルムアルデヒド処理時共に、電極間に全体に均一なグロー放電が見られる。電極間全体に放電が広がったと仮定すると、放電体積は電極の各寸法(電極長 690 mm、電極幅 35 mm、電極間隔 20 mm)から 0.48 L となり、チャンバ容積 50 L の約 1 % にあたる。

4. 空気でのホルムアルデヒド処理

表1にホルムアルデヒド初期濃度と10回のパルスパワー放電印加後のホルムアルデヒド濃度を示す。パルス放電を10回印加したところ、初期濃度 500 ppm が 300 ppm まで減少した。また、オゾン濃度は 0 ppm で検知されなかった。これは、ホルムアルデヒド処理でオゾンが消費されたためではないかと考えられる。

表1 ホルムアルデヒドとオゾンの濃度
Table 1. Concentration of formaldehyde and ozone.

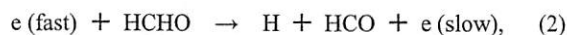
ホルムアルデヒド 初期濃度	パルスパワー放電 印加 10 回後の濃度	
	ホルムアルデヒド	オゾン
500 ppm	300 ppm	0 ppm

5. 放電発光の分光計測

図10は空気単体における放電発光のスペクトルである。主に空気の構成通りの N や O の発光が観測された。また、434 nm 付近に若干の H の発光が確認される。

図11はホルムアルデヒド処理時の放電発光のスペクトルである。ホルムアルデヒド濃度は 500 ppm である。空気単体の場合と同様に窒素や酸素の発光が観測される。また、

434 nm に H の発光が見られる。これらより、放電中の電子 e が直接、ホルムアルデヒドと衝突して、

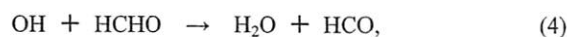


の処理反応が進んでいるものと考えられる。さらに、357 nm に O からの発光が見られることから、



の反応が起きており、OH ラジカルが生成されていると見込まれる。

さて、OH ラジカルは 310 nm 付近に現れるが O または Ar のスペクトルと重なって判別が難しい。図 11 のスペクトルを詳細に観察すると 310 nm 付近の O または Ar の強いピークの左肩に若干のショルダーが見られる。これは OH に起因するものと思われる。したがって、



の処理反応も起きていると考えられる。

以上より、処理過程としては、

- (1) 放電で発生した電子が直接衝突することによりホルムアルデヒドの分子間の結合を破壊し分解する、
- (2) 放電プラズマ中の反応プロセスで発生した O や OH ラジカルとの反応で分解される、

などが推定される。また、処理時の副生成物として HCO ラジカルの生成されることも推定される。なお、ホルミルラジカルは毒性があり、この処理が本手法を実施する際の課題となる。

6. 結論

高気圧パルスグロー放電を揮発性有機化合物処理に適用し、ホルムアルデヒドを対象として空気中での処理実験を試み、以下の結果を得た。

- (1) ホルムアルデヒド初期濃度 500 ppm が、10 回のパルス放電の印加により 300 ppm まで減少した。
- (2) H (434 nm) の強い発光と O (357 nm) および OH (310 nm) の強い発光が確認され、処理過程として電子の衝突によるホルムアルデヒド分子中の結合の切断と、ラジカルによるホルムアルデヒドの分解が推定できる。
- (3) 副生成物としてホルミルラジカル(HCO)の生成が推定される。

謝辞

本研究の一部は科学研究費(23540580)の助成により行われた。

実験にご協力いただいた新潟工科大学・今田研究室の学部生みなさんに謝意を表します。

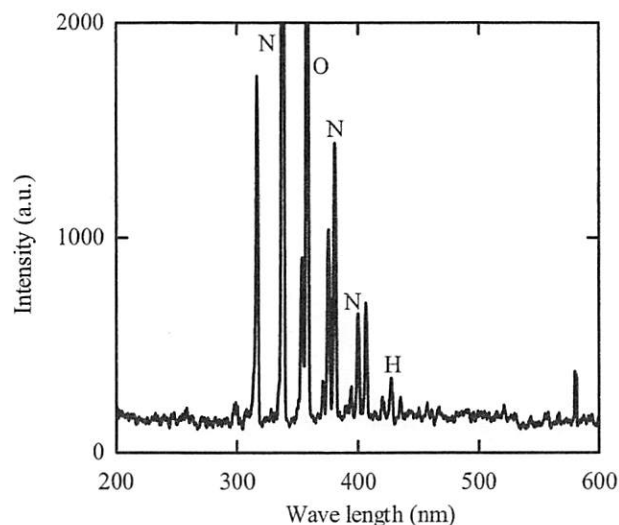


図 10 空気単体での放電発光のスペクトル
Fig. 10. Emission spectrum of discharge in air.

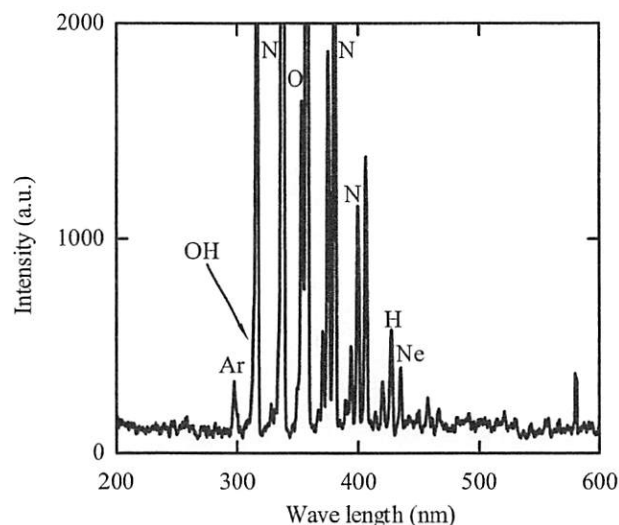


図 11 ホルムアルデヒド処理時の放電発光のスペクトル
Fig. 11. Emission spectrum of discharge in formaldehyde treatment.

文 献

- (1) 環境省 水・大気環境局：「大気環境・自動車対策、揮発性有機化合物(VOC)対策」, <http://www.env.go.jp/air/osen/voc/voc.html> (2004).
- (2) J. S. Chang : 「大気汚染物質の環境対策技術の現状と課題」, 応用物理, 69(3), pp.268-277 (2000).
- (3) Chunqi Jiang, Abdel-Aleam H. Mohamed, Robert H. Stark, James H. Yuan, and Karl H. Schoenbach : "Removal of Volatile Organic Compounds in Atmospheric Pressure Air by Means of Direct Current Glow Discharges", IEEE Trans. Plasma Sci., 33(4), pp. 1416-1425 (2005).
- (4) N Blin-Simand, S Pasquiers, F Jorand, C Postel and J-R Vacher : "Removal of formaldehyde in nitrogen and in dry air by a DBD: importance of temperature and role of nitrogen metastable states", J. Phys. D., 42(12), pp.1-5 (2009).